



TITLE:

難燃繊維板に関する研究(1): 不溶性金属酸化物と塩素化合物によるハードボードの難燃化について

AUTHOR(S):

石原, 茂久; 満久, 崇麿

CITATION:

石原, 茂久 ...[et al]. 難燃繊維板に関する研究(1): 不溶性金属酸化物と塩素化合物によるハードボードの難燃化について. 木材研究: 京都大学木材研究所報告 1965, 34: 156-173

ISSUE DATE:

1965-03

URL:

<http://hdl.handle.net/2433/52949>

RIGHT:

難燃繊維板に関する研究(1)

不溶性金属酸化物と塩素化合物によるハードボードの難燃化について

石原茂久*・満久崇磨*

Shigehisa ISHIHARA* and Takamaro MAKU*: Studies on Flame Retardant Fibreboard (1)

On the Flame Retardant for Hardboard using Metallic Oxide-Chlorinated Bodies.

木質材料の大きな欠陥として非常に燃え易いこと、吸湿、放湿による寸度の不安定なことなどがあるが、ファイバーボードも木材パルプすなわちセルロースを主なる原料とするかぎりこの例にもれず、適当な加工、処理を施さなければ、その欠点を避けることができない。木材の寸度安定に関する研究¹⁾、素材、合板の難燃化に関する研究^{2)~5)}はかなりおこなわれるようになったが、ファイバーボードの難燃化に関する研究⁶⁾⁷⁾はきわめて少ない。とくにファイバーボードに対して、従来木材に使用されている水溶性の防炎剤を用いて処理する場合、吸水、吸湿による狂いや損傷など材質の劣化を招き易い。

ここでは、ファイバーボードの難燃化に関する一連の研究のうち、ハードボードに対して、防火塗料⁸⁾や難燃木綿布⁹⁾に用いられている非水溶性の金属酸化物と塩素化合物を用い、同時に耐水性をも附与できる難燃化処理をおこなった実験について報告する。

1. 材 料

a) パ ル プ

アカマツ (*Pinus densiflora* SIEB. et. Zucc.) 材のチップを原料とし、温度 180°C、蒸気圧力 12.0kg/cm²、回転速度 580 r. p. m.、時間 60秒間の解繊条件で K型アスプルンドディファブレーターによつて解繊したものをシングルローティティングディスクリファイナーによつてリファイニングし、フリーネス 11.5° SR (20°C) としたものをハードボード用パルプとして用いた。

b) 難燃処理剤

i) 不溶性金属酸化物：セルロース系繊維の防炎処理剤として効果のあるとされている¹⁰⁾三酸化アンチモン、酸化第二スズ、一酸化鉛、酸化第一スズ、酸化第一鉄、酸化第二鉄、酸化ビスマス、二酸化マンガン、酸化チタン、酸化ジルコニウムおよびクロム酸鉛を用いた。

ii) 塩素化合物：非水溶性のものとして40%酸化パラフィン、70%塩化パラフィン、ペンタクロルフェノール、ベンゼンヘキサクロライド、塩化ビニル—塩化ビニリデン樹脂および塩化ビニリデン樹脂を用い、比較のため水溶性塩素化合物としてエチレンジアミン塩酸塩と塩酸アニリンを用いた。

*木質材料研究部門, Division of Composite Wood

iii) 水溶性防炎剤：比較のため従来木材の防炎剤として用いられている硼酸・硼砂 (1:1), 第二リン酸アンモニウム, スルファミン酸アンモニウム・第二リン酸アンモニウム (1:1) と金属化合物として効果の期待されるケイ酸ナトリウム, タングステン酸ナトリウム, モリブデン酸アンモニウムおよびモリブデン酸ナトリウムを用いた。

c) 外に金属酸化物添着剤として硫酸アルミニウムとアンモニヤ水を用い, 塩素化合物の注入溶媒として, アセトン, エチルアルコール, トリクロルエチレン, メチルエチルケトンおよびメチルイソブチルケトンを用いた。

2. 難燃ハードボードの製造

不溶性金属酸化物と塩素化合物によるハードボードの難燃化処理は次の方法によりおこなった。

a) 不溶性金属酸化物の添加とハードボードの作製

一定量のパルプを 10 l ビーカーにとり, 完全に膠化したポテトスターチ 0.1 % 液で約 1.7 % に稀釈して, よくかくはんし, 前述の不溶性金属酸化物の 150 メッシュ以下のものを所定量添加した。不溶性金属酸化物をパルプスラリーに添加後数分間静かにかくはんしながら, 硫酸アルミニウムで pH 4.5 とし, その後アンモニヤ水で pH 7.5~8.0 とし金属酸化物をパルプへ定着せしめた。

この方法によつて酸化第二鉄を除く不溶性金属酸化物はパルプに 100 % 定着させることができた。このパルプスラリーを 15cm×15cm×50cm のフォーミングボックスに投入し, 充分にかくはんした後, 脱水してシートを形成し, 冷圧, 熱圧をおこなつて, 不溶性金属酸化物を均一に含有したハードボードを作成した。熱圧の条件は次のとおりである。

温度 180°C

プレスサイクル：圧力 50—10—50kg/cm²,

時間 2—2—5 min.

不溶性金属酸化物の添加量は絶乾パルプに対する重量増加によつて定量した。

b) 塩素化合物のハードボードへの注入

下記の有機溶剤に所定の塩素化合物を溶解し, この中に 2—a) によつて作製されたハードボードを浸漬含浸, 又は 20mmHg 減圧注入をおこなつた。浸漬, 注入処理後の試験片は 130°C の熱風乾燥機中に 6 時間以上おき, 有機溶剤の飛散をはかり, 更に 100°C の恒温乾燥機中に 48 時間以上おいて恒温に達せしめた。処理前後の絶乾重量の百分率で注入率とした。ハードボードへの塩素化合物の注入率は注入溶液の濃度によつて調整した。なお塩素化合物の溶剤は以下に示す如くである。

塩 素 化 合 物	溶 剤
40%塩化パラフィン	トリクロルエチレン
70%塩化パラフィン	トリクロルエチレン
ベンゼンヘキサクロライド	アセトン
ペンタクロルフェノール	エチルアルコール
塩化ビニル—塩化ビニリデン樹脂	メチルイソブチルケトン

塩化ビニリデン樹脂
エチレンジアミン塩酸塩
塩酸アニリン

メチルエチルケトン
蒸溜水
蒸溜水

c) 水溶性防炎剤の含浸、注入

難燃性能の比較のため従来より木材に使用されている水溶性防炎剤、硼酸・硼砂 (1:1) 第二リン酸アンモニウム、スルファミン酸アンモニウム・第二リン酸アンモニウム (1:1) の水溶液および水溶性金属化合物として効果の期待されるもののうち、ケイ酸ナトリウム、タングステン酸ナトリウム、モリブデン酸アンモニウム、モリブデン酸ナトリウムの水溶液を用い (b) と同様の方法によつて含浸、注入した。

3. 試験方法

a) 燃焼試験

試験は Fig. 1 に示すように内径 1.1cm のブンゼンバーナー上 5.0cm の場所に試験片を垂直につるし、一次空気を混入しない長さ 5.0cm の拡散炎 (Luminous bunsen flame) によつて下端から一定時間加熱する方法でおこなつた。この方法は紙、織物の燃焼試験に用いられているものに類似し、その燃焼条件はかなり酷しく、小形試験片の難燃性を比較検討するのには便利である。

炎の温度分布は Fig. 2 に示す通りで、炎の先端温度は $800^{\circ}\pm 10^{\circ}\text{C}$ を維持せしめた。なお

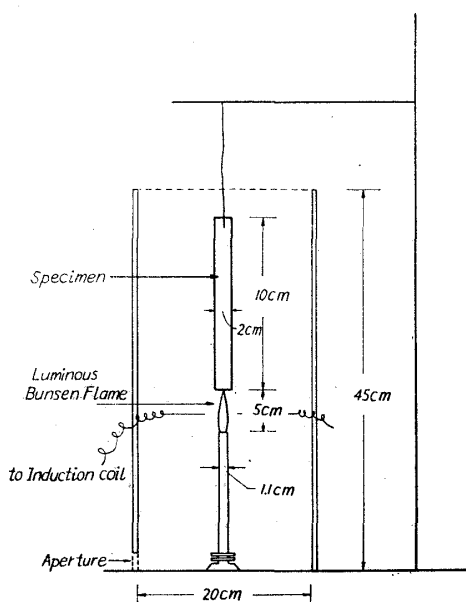


Fig. 1. Apparatus for the flame test. Air for combustion is admitted through an aperture at the base of one side of the chamber, the products of combustion are exhausted by means of a chimney at the top of the box.

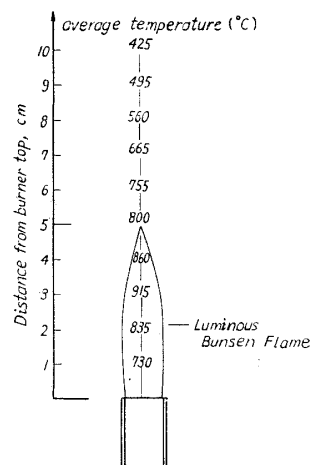


Fig. 2. Temperature distribution luminous Bunsen burner as employed in vertical flame test.

この温度分布は燃焼試験装置中に設置したアルメル・クロメル熱電対を用いてバーナーからの一定距離で、バーナーの点火後10分間に毎分3回炎のゆらぎのないときに測定した値の平均値で示してある。

加熱時間は1, 3, 7および15分の各段階としたが、Fig. 3, 4, 5 で示すように残炎時間、残じん時間を比較、対照する本試験では後述のように2分から2分30秒の加熱で充分で、それ以上の加熱時間は特殊の場合を除いてその燃焼性に影響するところが少ない。

試験片の大きさは長さ 10.0cm, 幅 2.0cm 厚さ 0.5cm で、飽和 NaCl デシケーター中において、含水率最低6.80%, 最高8.85%, 平均7.96%に調湿したものをを用いた。

b) 吸湿, 吸水及び曲げ強度試験

i) 吸湿率及び厚さ膨脹率

供試繊維板の中央から 3cm×3cm の試験片 6 個をとり、この試験片を 105°C の恒温乾燥器に入れ、恒量に達したときの重量を測り、つぎに関係湿度約97%, 温度 40°C (±1°C) の容器に入れて、2, 6, 24, 72 および 144時間静置後の重量を測定し、次式により吸湿率および厚さ膨脹率を求めた。

$$\text{吸 湿 率} = \frac{\text{吸湿後の重量} - \text{絶乾重量}}{\text{絶 乾 重 量}} \times 100 (\%)$$

$$\text{厚さ膨脹率} = \frac{\text{吸湿後の厚さ} - \text{絶乾時の厚さ}}{\text{絶乾時の厚さ}} \times 100 (\%)$$

なお厚さの測定は試験片対角線上の中央及び両端附近の3ヵ所でおこない、その平均値を用いた。

ii) 吸水と厚さ膨脹率

(i) と同様の試験片 6 個を水温 20°C (±0.5°C) の蒸溜水中に水深 3cm の場所に平滑面上にして水平におき、2, 6, 24および72時間浸漬した後とり出し、10分間空气中に放置して水をきり、なお表面に残存する水をガーゼにて拭い去つて秤量した。

吸水率および厚さ膨脹率の算出は (i) と同様である。

iii) 曲げ強度

JIS 5907 に定める試験方法に準じ、試験片 6 個についておこなつた。

4. 実験結果および考察

a) 燃焼性と加熱時間

i) 残炎時間と加熱時間の関係

残炎時間と加熱時間の関係を Fig. 3 に示す。ここに残炎時間とは熱源となる口火を消した後の発炎燃焼時間 (秒) である。図中の無処理試片はサイズ剤などの添加物を一切含まない自家製ハードボード (厚さ 0.35cm および 0.5cm, 比重0.9), 市販試片はフェノールなどの添加物が含まれたハードボード 3 種 (いずれも厚さ 0.35cm, 比重0.9) である。

図に示す如くこれらはいずれも加熱時間11~15秒で着火し、厚さに無関係に残炎時間1~4秒までのものはそのまま消炎するが、残炎が6~10秒続くものは試験片の上端まで燃焼を継続する。

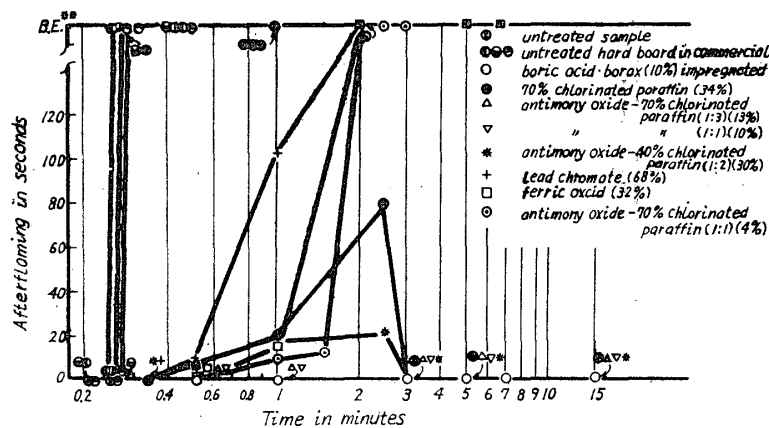


Fig. 3. Relations between afterflaming and time for ignition by pilot flame (at 800°C).

* total add-on (%) by weight for oven dry pulp.

** B. E.—Burned to the end.

三酸化アンチモン・70%塩化パラフィン (1:3) 13%を添加したハードボードは1, 3, 7 および15分間加熱しても残炎は皆無であり, 難燃性能が充分附与されていることを示す。70%塩化パラフィンが34%添加されたものや第三酸化アンチモン・40%塩化パラフィン (1:2) 30%添加されたものは1分および2分30秒間の加熱で残炎15~80秒を示すが, これを3分間以上加熱しても残炎を示さず, 下端の熱を供給されている部分が「おき」の状態で燃焼を維持しており, かなり難燃効果がみとめられる。また三酸化アンチモン・70%塩化パラフィン (1:1) が4%添加されたハードボードは1分および1分30秒間の加熱に耐えるが(残炎15秒) 2分および3分間の加熱で試験片の上端まで燃焼を続け難燃効果はきわめて少ないようである。

上述のことからハードボードの難燃性は2分30秒間から3分間の加熱で判定できると考えられるので本実験では以下3分間加熱の残炎の有無によつてその難燃性を判定した。

ii) 残じん時間と加熱時間

残じん時間とは加熱炎及びボード自体の炎が消えた後の灼熱燃焼時間(秒)である。Fig. 4は残炎時間0秒の試験片についての残じん時間と加熱時間の関係を示したものである。

図に示されるように加熱時間1分以内では殆んど残じんを認めることができない。しかし, 加熱時間を延長した場合スルファミン酸アンモニウム・第二リン酸アンモニウム (1:1) が15%添加された試験片は加熱時間に関係なく残じんを殆んど示さずすぐれた防じん性が認められるが, その他は加熱時間の延長と共に

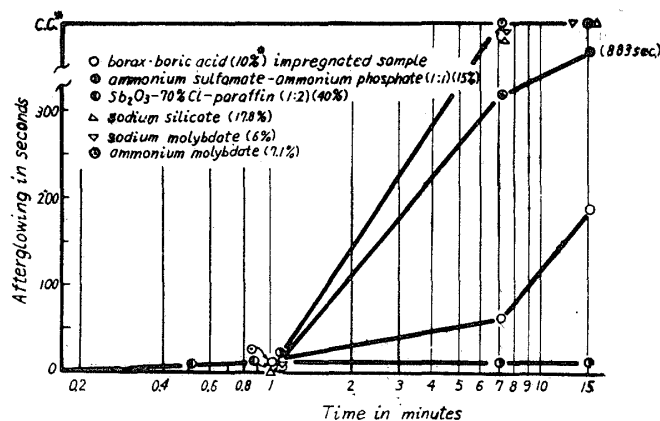


Fig. 4. Relations between afterglowing and time for ignition by pilot flame (all samples were not afterflaming).

* total add-on (%) by weight for oven dry pulp.

** C. C.—Completely consumed by afterglow.

に残じん時間は延長する。とくに水溶性金属化合物は防炎性が非常にすぐれているが、本実験の範囲では7分間以上加熱すれば非常に緩慢な速度で灼熱燃焼を持続し、試験片全体は完全に燃焼する。その灼熱燃焼の速度を示すと下記のようなになる。

7% $(\text{NH}_4)_6\text{MoO}_{24} \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ impregnated hardboard

9% $\text{Na}_2\text{WO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ impregnated hardboard

6% $\text{Na}_2\text{MoO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ impregnated hardboard

* average of three specimens

glow rate* (cm/sec)

8×10^{-4}

7×10^{-4}

1×10^{-3}

iii) 残渣率と加熱時間

Fig. 5 に残渣率と加熱時間の関係を示す。

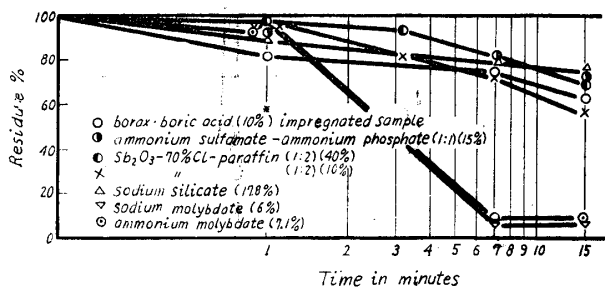


Fig. 5. Relations between residue of combustion and time for ignited by pilot flame (all samples were not afterflaming).

* total add-on by weight for oven dry pulp.

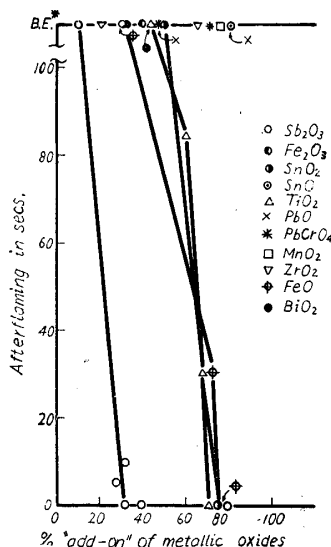


Fig. 6. Effect of metallic oxides when applied alone their flame-retardant efficiency.

* B. E.—Burned to the end

ここに残渣率とは燃焼残渣重量の元の重さに対する比(%)である。図から判るように加熱時間1分以内ではすべての処理ボードの残渣率は非常に高いが、加熱時間が延長されると水溶性金属化合物以外の処理ボードは加熱時間と共に徐々に残渣率は減少しすぐれた難燃性を示す。しかし水溶性金属化合物を添加した試験片は加熱7分以後急激に残渣率が減少する。これは上述の如くいつたん灼熱燃焼を開始すると加熱時間に関係なく、

その燃焼を継続するためである。

b) 金属酸化物の防炎性について

金属酸化物を単独にハードボードに添加した場合の防炎性能を Fig. 6 に示し、また、金属酸化物と従来使用されている水溶性防炎剤の代表的なものおよび水溶性金属化合物の防炎性能を Table 1 に示してある。

無処理の自家製ボードおよび市販の3種は共に10~13秒で着火し、以後熱を供給しなくても最後まで燃焼を継続する。文献¹⁴⁾によればハードボードは無処理の場合でも6分10秒~20秒の加熱に耐えるものもあるとされているが、本実験においては炎に対する抵抗は強いと断定できず、むしろ、易燃性であるとみとめる方が適切である。

不溶性金属酸化物を添加してボードの燃焼性を阻止することは木材繊維にアスベスト、グラスファイバー、岩綿などの不燃性無機物を加えてその防炎性を附与する場合と同じ防炎機構を期待するものであるが、Fig. 6 および Table 1 に示すように、三酸化アンチモンで30%以上、酸化第二スズで78%、酸化チタ

ンで74%, 一酸化鉛で81%, 酸化第一鉄で76%程度の相当多量の添加をしなければその効果が期待出来ない。これは、従来使用されている水溶性防炎剤や水溶性金属化合物が10%以下の少ない添加量で防炎性を発現するのに對して不利であり、防炎性を与えるために上述の如く多量に添加をすればハードボードの材質の低下はまぬがれない。

なお、Table 中の木綿の数値は J. E. RAMSBOTTOM および A. W. SNOAD¹⁰⁾ が multi bath process で 木綿布に對しておこなつた不溶性金属の防炎最小有効添加量を示したものである。これによれば、灼熱燃焼を除外して考えるならば、酸化鉄、酸化スズ、酸化鉛、酸化マンガンを木綿繊維に對して単独20%添加すれば燃焼を阻止できるとしている。本実験結果ではハード

Table 1. Relative efficiencies of various insoluble materials compared with the soluble flame-retardants for hardboard.

Materials	Add-on (%)		Afterflaming (secs.)	Afterglowing (secs.)
Type	for hardboard	for cotton*		
1. Insoluble flameproof agents :				
Antimony oxide	10	79	B. E. **	—
	30~40		10~0	>100
	80		0	>100
Ferric oxide	10~40	19	B. E.	—
Stannous oxide	10~40	—	B. E.	—
Stannic oxide	10~50	20	B. E.	
	78		0	>100
Titanium dioxide	10~54	—	B. E.	—
	74		0	>100
Lead monoxide	10~30	21	B. E.	—
	80		0	>100
Lead chromate	10~68	34	B. E.	—
Manganese dioxide	10~69	22	B. E.	—
Zirconium oxide	10~63	—	B. E.	—
Ferrous oxide	75		0	>100
Bismuth trioxide	10~44	40	B. E.	—
2-a, Water soluble flameproof agents :				
Boric acid-borax (1 : 1)	4		0	20
Ammonium phosphate	7		0	95
Ammonium phosphate-ammonium sulfamate (1 : 1)	13		0	17
2-b, Water soluble flameproof agents :				
Sodium silicate	10.9~17.8	20	0	>100
Sodium tangstate	6.2~ 9.0		0	C. C. **
Sodium molybdate	4.0~ 6.0	6	0	C. C.
Ammonium molybdate	6.3~ 9.8	7	0	C. C.

* Minimum quantity necessary to prevent flame propagation for cotton fabrics¹⁰⁾.

** B. E.—Burned to the end.

C. C.—Completely consumed by afterglow.

ボードの場合、その添加方法の相違にもよると考えられるが、20%程度の不溶性金属酸化物の添加では火炎の阻止はできず、むしろ燃焼促進の傾向がみられる。W. A. KRAMER¹²⁾ も多くの金属酸化物は炭素の酸化に際し発火温度を低下させ、その上燃焼速度を増加すると報告しているが、本実験の結果はこれと同様の傾向を示すものと思われる。本実験結果が J. A. RAMSBOTTOM らのそれと異なる今一つの点は三酸化アンチモンが79%以上の飽充を木綿布に必要としているのに対しハードボードでは30~40%の添加量で残炎時間0~10秒を示し、木綿布の場合の約1/2の添加量で充分であるということである。

また、発炎燃焼を阻止するに充分な金属酸化物を添加したハードボードでも灼熱燃焼は阻止できないが、Table 1 の 2-b に示す水溶性金属化合物と異なり、その速度は殆ど停滞したまま次第に消滅する。水溶性金属化合物は前述したように、少量の添加ですぐれた防炎性を示すが灼熱燃焼が進行して試験片は完全に灰化に至る。またこの種の薬剤は吸湿によつて変色、変形し、防炎効果及び材質の低下を招くことがある。また Table 1 の 2-a に示すものは従来木材などに用いられている代表的なすぐれた水溶性防炎剤であるが、処理材の使用、または保存中に防炎性の低下や吸湿が著しく、材質の劣化や狂いを生じ易い欠点を有する。

c) 塩素化合物単独処理による防炎性

上述のように不溶性金属酸化物で単独処理したものの防炎性能は一般に不良で火炎阻止に役立つためには2, 3の特定の薬剤を、しかも多量に添加しなければならない、しかし不溶性塩素化合物はその処理材が火炎温度に近づいたとき、反応して防炎性を発現する化合物を形成すると云われている。Table 2 および Fig. 7 はこれをハードボードに単独注入した試験結果を示す。ここにペンタクロルフェノール、ベンゼンヘキサクロライド、塩化ビニル-塩化ビニリデン樹脂および塩化ビニリデン樹脂の最大含浸量はそれぞれ10.1, 9.0, 12.0および7.2%で、それ以上の含浸量を期待するためには、添加、含浸方法、溶媒などを特に検討しなくてはならない。図からわかるように本実験の含浸範囲では防炎性は全く期待できない。

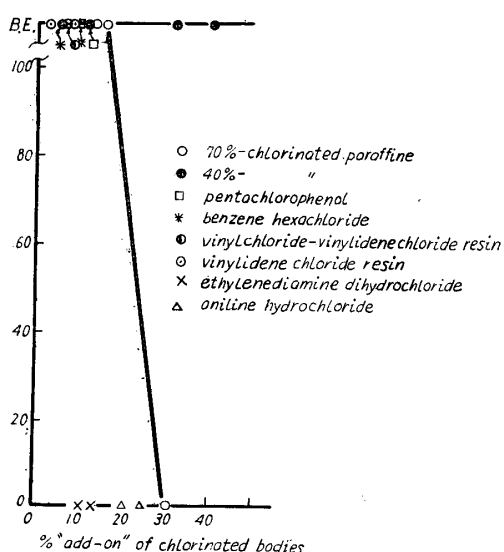


Fig. 7. Effect of chlorinated bodies when applied alone on their flame-retardant efficiency.

また塩化パラフィン¹³⁾は40% ($C_{24}H_{44}Cl_6$) および70%塩素化されたもの ($C_{24}H_{29}Cl_{21}$) を用いた。ハードボードへの注入、含浸量は40%を限度とし、これ以上の添加はむづかしい。70%塩化パラフィン¹⁴⁾は34.2%を含浸させれば、よい防炎性が得られ、残じん時間も15~23.7秒(試験片12個について)である。このように残じん時間の短い理由の1つとして灼熱燃焼を促進する金属酸化物のような添加物がないことが考えられる。40%塩化パラフィン¹⁵⁾は注入限界の40%を含浸させても防炎性は発現しない。

塩酸アニリンおよびエチレンジアミン塩酸塩の注入は容易で、その防炎性は非常にすぐれているが、注入時におけるボードの膨潤、変質など材質劣化が特に塩酸アニリンの場合に著しく、実用には供し難い。

Table 2. Flame proofing efficiency of various chlorinated bodies.

Chlorinated bodies		Add-on (%)	Afterflaming (secs.)	Afterglowing (secs.)
Type	Chlorine content(%)			
Paraffin	73.6	5.32	B. E. *	—
		15.63	B. E.	—
		34.23	0	15.3~23.7
Paraffin	39.0	4.58	B. E.	—
		10.61	B. E.	—
		31.43	B. E.	—
		40.00	B. E.	—
Pentachlorophenol	66.6	10.10	B. E.	—
Benzenhexachloride	73.6	9.00	B. E.	—
Vinylchloride-vinylidene chloride resin	61.1	12.00	B. E.	—
Vinylidene chloride resin	60.2	7.20	B. E.	—
Anilin hydrochloride	27.2	20.11	0	>100
Ethylene diamine dihydrochloride	53.3	11.29	0	>100

* B. E.—Burned to the end.

d) 金属酸化物と塩素化合物の併用処理による防炎性と防じん性

上述のように不溶性金属酸化物と塩素化合物をそれぞれ単独に用いた場合、特別なものを除いて多量の添加をしなくては防炎性は期待できないが、この2つを組合せた場合すぐれた防炎性をあらわす。この併用処理の結果を Table 3, Fig. 8, 9 および 10 に示す。ここでみられるように、一般に塩化パラフィンと三酸化アンチモンを組合せると非常にすぐれた防炎効果をあらわすが、他の金属酸化物を組合せても効果がない。

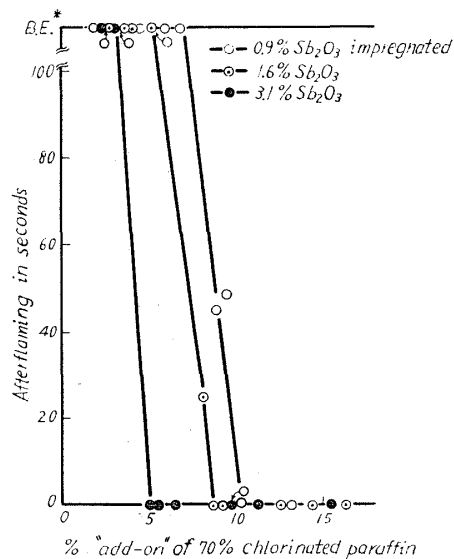


Fig. 8. Effect of 70% chlorinated paraffin on their flame-retardant efficiency with various contents of antimony oxide.

しかし塩化パラフィンの添加量を増加すれば酸化第二鉄、酸化第二スズ、二酸化マンガンおよび酸化鉛は10~20%の添加で防炎性が期待できる。

さて、Table 3 および Fig. 8 において70%塩化パラフィンと三酸化アンチモンの併用処理について考えてみると、三酸化アンチモンの添加量がそれぞれ0.9, 1.6, 3.1および5%の場合、特に減圧注入処理を施さなくても短時間で容易に含浸させうる塩化パラフィンの量はそれぞれ9.8, 8.5, 5.1および5%でこの程度で充分防炎性を発現する。Fig. 9 および Fig. 10 で示すように三酸化アンチモンの添化量を10%以上にすれば塩化パラフィンは塩素含有量40%のもので10%の含浸量、70%塩素化されているもので4%以下の含浸量で防炎性を発現する。塩化パラフィンの含浸量を10%以下におさえることは上述のように特別な装置がなくても短時間で容易に

Table 3. The effect of various insoluble metallic oxides on their flame-retardant efficiencies when combined with chlorinated paraffin.

Chlorinated paraffin		Metalic oxide		Afterflaming* (secs.)	Afterglowing* (secs.)
Chlorine content (%)	add-on (%)	Type	add-on (%)		
39.0	10.0	Sb ₂ O ₃	6.0	28	>300
	10.0		10.0	0	>300
	2.5		20.0	0	>300
73.6	6.6	SnO ₂	0.9	B. E. **	—
	9.5		0.9	45.0	90
	9.8		0.9	0	40
	5.5		1.6	B. E.	—
	8.6		1.6	28.4	127
	8.8		1.6	0	120
	2.7		3.1	B. E.	—
	5.1		3.1	0	180
	4.0		5.0	B. E.	—
	4.5		5.0	0~35	>300
	5.0		5.0	0	>300
	2.5		20.0	0	>300
	6.0		10.0	B. E.	—
	22.7		10.0	0	23.8
	7.2		20.0	B. E.	—
	4.5		40.0	B. E.	—
73.6	8.5	PbCrO ₄	20.0	B. E.	—
73.6	8.4	ZrO ₂	10.0	B. E.	—
73.6	9.0	TiO ₂	20.0	B. E.	—
	8.9		10.0	B. E.	—
73.6	6.3	PbO	50.0	B. E.	—
	19.7		10.0	23.6	>300
73.6	7.0	FeO	20.0	B. E.	—
	8.6		10.0	B. E.	—
73.6	5.2	SnO	40.0	B. E.	—
73.6	8.6	MnO ₂	10.0	0	>300
73.6	4.8	BiO ₂	16.0	B. E.	—
73.6	16.4	Fe ₂ O ₃	10.0	65.0	>300
	23.1		10.0	0	>300
	16.9		20.0	0	>300

* average of ten specimens.
average moisture content is 7.96%

** B.E.—Burned to the end

行ない得る。Fig. 9 には種々の塩素化合物と三酸化アンチモン（5%）併用処理の実験結果を示す。ここでは Table 2 にみられるように単独処理で全く効果を示さなかつた塩化ビニリデン樹脂が低含浸量で防炎性を示す。塩化ビニル—塩化ビニリデン樹脂は三酸化アンチモンの添加量 5% では全く効果を示さないが、添加量を 10% にすることによつて、よい防炎性を示す。

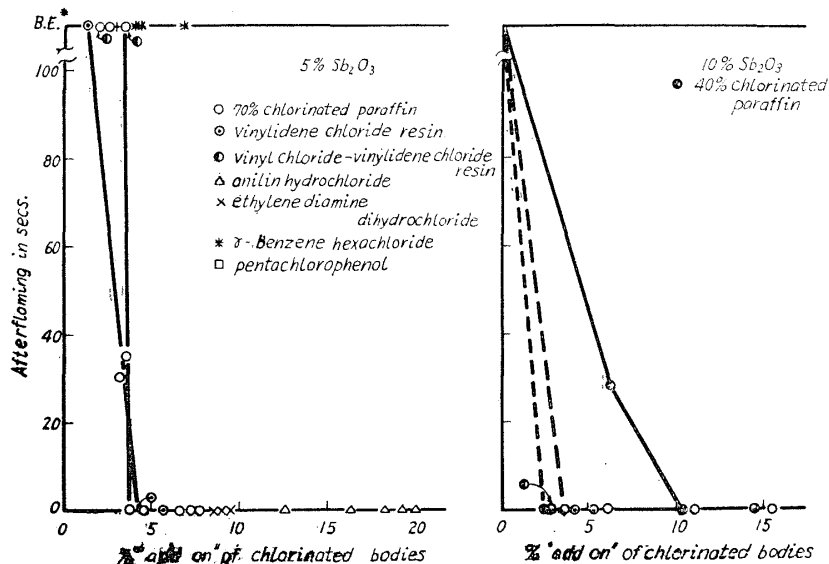


Fig. 9. Effect of chlorinated paraffin on their flame-retardant efficiency with antimony-oxide.

* B. E.—Burned to the end.

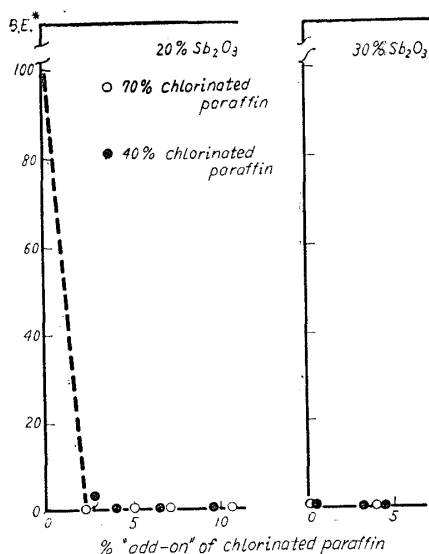


Fig. 10. Effect of chlorinated paraffin on their flame-retardant efficiency with antimony-oxide.

また塩化ビニル—塩化ビニリデン樹脂および塩化ビニリデン樹脂を含浸させたものは特徴ある燃焼性を示し加熱開始後1分～1分30秒の間で発炎してやや激しく燃えるが、加熱を中止すると残炎時間10～20秒を示し、加熱時間2分をこえると発炎しないで灼熱燃焼をおこなう。

塩酸アニリンは注入時にボードを膨潤させ、狂いおよび著しい材質の劣化を招くが、エチレンジアミン塩酸塩と同様すぐれた防炎性を示す。

ペンタクロルフェノールおよびベンゼンヘキサクロライドは三酸化アンチモンを併用しても10%程度の含浸量では防炎性を認めることはできない。

塩素含有率の少ない塩酸アニリンやエチレンジアミン塩酸塩は塩素含有率の多いペンタクロルフェノールや、ベンゼンヘキサクロライドよりすぐれた防炎性を示している。塩素化合物の塩素含有率が防炎性に寄与

していることは40%塩化パラフィンに比して70%塩化パラフィンがすぐれた性状を示すことから予想されるが、上述の塩酸アニリンとペンタクロルフェノール、ベンゼンヘキサクロライドの例をみれば、それが唯一の要素ではなく、この外、火炎温度における塩素化合物の分解や分解生成物、塩素の結合形式などが防炎効果に大きく関係するものと考えられる。防炎処理剤として塩素化合物を使用する場合考慮すべき重要なことは、塩酸アニリンにみられるような防炎性にあずかる塩素が常温で使用、保存中に塩素を遊離することなく、したがってセルロースを

含む木材成分を崩壊して材料の脆化を招くおそれのないこと、また常温において分子結合力が強いが火炎に接触すると同時にその火炎温度で塩素を容易に遊離することが望ましい。

金属酸化物と塩素化合物の併用処理の防災機構について S. COPPICK⁹⁾ や M. LEATHERMAN¹⁴⁾ は金属酸化物が処理材の熱分解温度附近で急速な塩化水素の発生を促進する触媒的な脱塩素剤として作用すると述べている。すなわち、三酸化アンチモンと塩素化合物が火炎にふれたとき塩素化合物の部分的加水分解によつてオキシ塩化アンチモンが形成されるが、これは比較的不安定で 170°C で分解し、塩酸の副生を伴ないながら、次第に加水分解を進行させるものと考えられる。

上述のように塩素化合物と金属酸化物の混合系による処理は火炎発生の阻止にはきわめて有効であるが、火炎をあげない灼熱燃焼は金属酸化物の存在する以上まぬがれがたい。従つてこの種の薬品を使用する場合は防じん性をあわせて検討する必要がある。

e) 防じん性

本実験では水に対して難溶性の硼酸亜鉛 ($2\text{ZnB}_4\text{O}_7 \cdot \text{Zn}(\text{OH})_2$) を用いた。硼酸亜鉛はウェットフォーミング前のパルプスラリーに三酸化アンチモンを混合して添加した。すなわち、三酸化アンチモン 20% に対して硼酸亜鉛 2, 6 および 10% を添加し、40% および 70% 塩素化されたパラフィンを注入したボードについて防じん性を検討した。Fig. 11 は塩化パラフィンの含浸

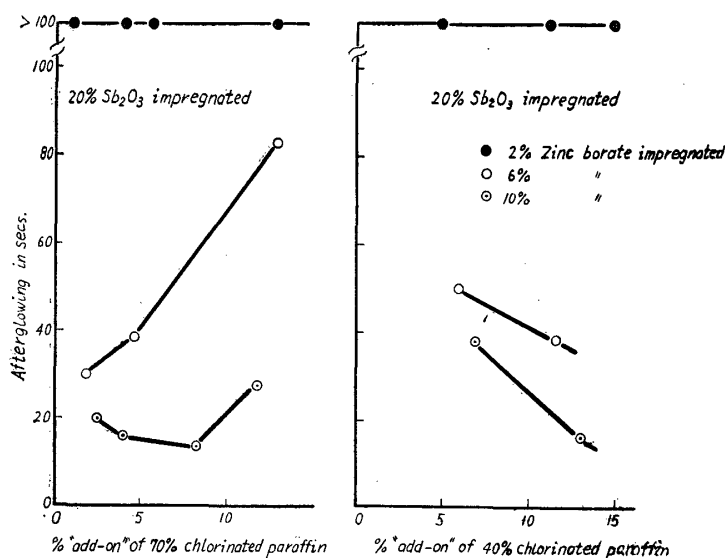


Fig. 11. Efficiency of zinc borate as anti-glow agent when used with antimony oxide-chlorinated paraffin flame-retardant hardboard. (all samples were not after flaming).

量に対する残じん時間を示したものである。

硼酸亜鉛の添加量が 2% のとき 70% 塩化パラフィンと 40% 塩化パラフィンは共に残じん時間 150~600 秒を示し、硼酸亜鉛無添加の場合の 1/4~1/6 に減ずるが、灼熱燃焼を充分防止できるとはいえない。これは主として三酸化アンチモンの含有量が多いためと考えられる。硼酸亜鉛の添加量を 6% および 10% に増すと 70% 塩化パラフィン、40% 塩化パラフィン共に残じん時間は 100 秒以下となり、その防じん性が若干認められるが、70% 塩化パラフィンではパラフィン

の添加量が増加するにしたがつて残じん時間が増加する傾向が認められるのに対し、40% 塩化パラフィンではパラフィン添加量の増加によつて残じん時間が減少する傾向を示す。塩化パラフィンの塩素含有率がこれに影響している 1 つの要素と考えられるが、これについては今後の研究に待たなければならない。Table 3 に示されるように三酸化アンチモンの増加にしたがつて残じん時間は増加するが、三酸化アンチモンの添加量を少なくすれば硼酸亜鉛の効果は増加する。

f) 吸湿・吸水性と曲げ強度

i) 吸湿率と厚さ膨脹率について

難燃化処理した試料の一部を関係湿度97%, 温度 $40^{\circ}\pm 1^{\circ}\text{C}$ のデシケータ中におき, その吸湿率と厚さ膨脹率を測定した結果を Fig. 12 および Fig. 13 に示した。図に示されるように水溶性防炎剤を使用したものに比較して70%塩化パラフィン処理したものは吸湿率, 厚さ膨脹率が共に低く, 塩化パラフィンは塩素化の割合が多く, かつその含有率の高いもの程吸湿に対する性質はすぐれている。

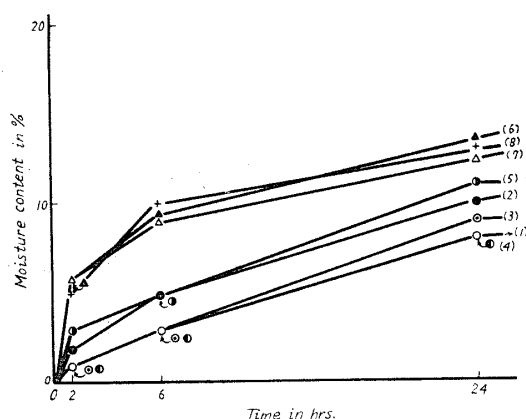


Fig. 12. Relations between the moisture content of flame retardant hardboards and time exposed at $90^{\circ}\pm 1^{\circ}\text{C}$ with 98% relative humidity.

- (1) 70%-chlorinated paraffin : 16.8% (with 10% Sb_2O_3) impregnated.
- (2) 70%-chlorinated paraffin : 6.0% (with 10% Sb_2O_3).
- (3) 40%-chlorinated paraffin : 14.8% (with 10% Sb_2O_3).
- (4) 70%-chlorinated paraffin : 11.8% (with 20% Sb_2O_3 and 10% zinc borate).
- (5) 70%-chlorinated paraffin : 40% (with 20% Sb_2O_3 and 10% zinc borate).
- (6) ammonium phosphate : 96%.
- (7) ammonium sulfamate-ammonium-phosphate (1 : 1) : 14.2%.
- (8) untreated (no-sizing board).

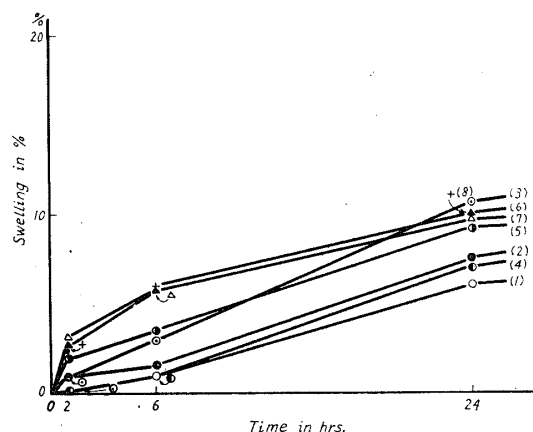


Fig. 13. Relations between the swelling of flame-retardant hardboards and time exposed at $40^{\circ}\pm 1^{\circ}\text{C}$ with 98% relative humidity.

防じん剤として硼酸亜鉛を加えたものは, 添加しないものより吸湿に対する抵抗が弱い, 塩化パラフィンの含浸の割合によつて異なりパラフィンが多い程吸湿も厚さ膨脹率も低くなる。水溶性防炎剤に対して70%塩化パラフィン処理材は吸湿に対する抵抗が強い, 後述の吸水試験程著しい相違は認められない。なお, 一般に吸湿率の増加にともなつて厚さ膨脹率も増加する。

ii) 吸水率と厚さ膨脹率

難燃化処理ボードを水温 $25^{\circ}\pm 0.5^{\circ}\text{C}$ の蒸留水中, 水深 3cm に浸漬したときの吸水率および厚さ膨脹率を Fig. 14 および Fig. 15に示す。

吸水率は水溶性防炎剤を使用したものでは2時間の浸漬で60%を越えるのに対し, 70%塩化パラフィンを10%以上含浸させたものでは5%以下, 10%以下の含浸でもほぼ7.5%である。水溶性防炎剤で処理したものは吸水率の増加に伴つて厚さ膨脹率が増加するが, 塩化パラフィン処理したものの膨脹率は比較的少ない。これは塩化パラフィンの水に対する不溶, 撓水性に原因するものと考えられる。Fig. 15 中(5) で示した塩化パラフィン処理のものが無処理のも

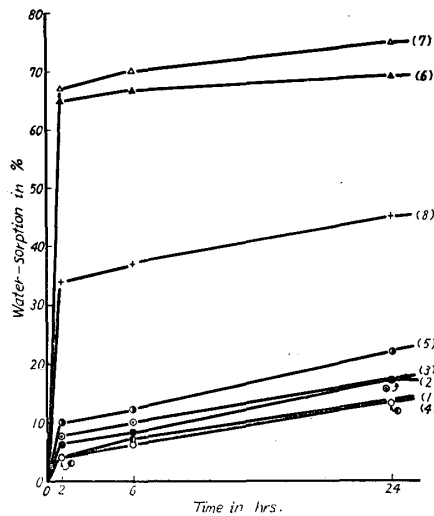


Fig. 14. Relations between the water-absorption of flame-retardant hardboards and time soaked under 3cm of water at $20\pm0.5^{\circ}\text{C}$.

のに近い値を示しているのは塩化パラフィンの含浸が少ない上に硼酸亜鉛が難溶性ではあるが水に接して膨潤する性質があるためと考えられる。いずれにしても吸水に対して塩化パラフィン処理したものはすぐれた性質を示す。

g) 曲げ強度

燃焼試験時と同じ含水率に調整した塩化パラフィン・三酸化アンチモン処理したハードボードの曲げ試験結果を示すと Table 4 の様になる。すなわち、無処理自家製ボードで 380kg/

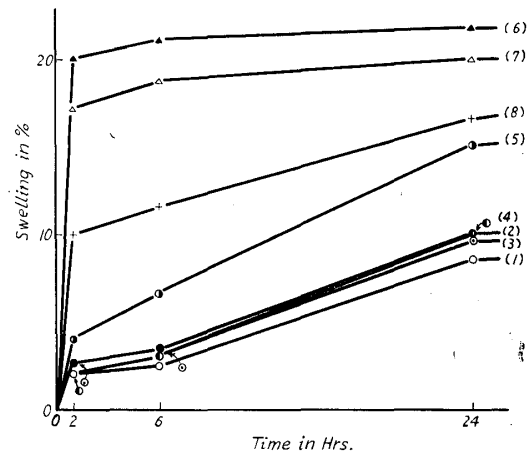


Fig. 15. Relations between the swelling of flame-retardant hardboard and time soaked under 3cm of water at $20\pm0.5^{\circ}\text{C}$.

- (1) 70%-chlorinated paraffin : 16.8% (with 10% Sb_2O_3) impregnated.
- (2) 70%-chlorinated paraffin : 6.0% (with 10% Sb_2O_3).
- (3) 40%-chlorinated paraffin : 14.8% (with 10% Sb_2O_3).
- (4) 70%-chlorinated paraffin : 11.8% (with 20% Sb_2O_3 and 10% zinc borate).
- (5) 70%-chlorinated paraffin : 4.0% (with 20% Sb_2O_3 and 10% zinc borate).
- (6) ammonium phosphate : 9.6%.
- (7) ammonium sulfamate-ammonium-phosphate : 14. %.
- (8) untreated (no-sizing board).

Table 4. Bending strength of flame retarding hardboard using antimony oxide-chlorinated paraffin and zinc borate.

Materials added and percent of mixture				Bending strength* (kg/cm ²)	Specific gravity
Antimony oxide (%)	70% Chlorinated paraffin (%)	40% Chlorinated paraffin (%)	Zinc borate (%)		
9.0	6.0	0	0	518	0.9
19.6	6.8	0	0	518	1.0
20.0	11.8	0	10	495	1.1
9.6	0	10.4	0	533	0.9
13.4	0	15.5	0	570	1.1
20.0	0	6.4	10	503	1.0
Untreated hardboard				380	0.9
Untreated hardboard in commercially				400	0.9

* average of six specimens.
average moisture content is 7.96%.

cm², 市販, 400kg/cm² に対して70%塩化パラフィンを6%および6.8%含浸, 三酸化アンチモンをそれぞれ9.0%, 19.6%添加したものはいずれも518kg/cm², 70%塩化パラフィン11.8%, 三酸化アンチモン20%, 硼酸亜鉛10%処理のもので495kg/cm², 40%塩化パラフィンをそれぞれ10.4, 15.5%含浸し, 三酸化アンチモンをそれぞれ9.6, 13.4%添加したものは533kg/cm² および570kg/cm² の強度を示し, 40%塩化パラフィン6.4%, 三酸化アンチモン20%, 硼酸亜鉛10%添加したボードでは503kg/cm² で, 70%塩化パラフィン処理材の曲げ強度は40%塩化パラフィン処理材よりやや低く, 不溶性金属による強度低下は20%の三酸化アンチモンの添加では認められないが, 硼酸亜鉛の添加は強度をやや低下させるもののように考えられる。しかし無処理のものよりいずれも高い曲げ強度を示しているが, これはパラフィン含浸と熱風乾燥の結果, オイルテンパー処理と同じ効果が得られているものと考えられる。

最後に種々の助言をいただいた佐々木助教授とこれら一連の研究の試験片の作製, データの整理その他に力になつていただいた勝山夫人, 三野君, 大学院学生南君と材料の一部を提供していただいた東亜合成化学KKに感謝の意を表する。

摘 要

不溶性金属酸化物と塩素化合物の単独 および 併用処理による 難燃 ハードボードを作製し, Fig. 1 に示すような燃焼試験装置で試験をおこない, その難燃性能を検討した。

1. 不溶性金属酸化物および塩素化合物を防炎剤として単独使用した場合, 塩素化合物の特殊のものを除いて防炎性は期待できない。
2. 不溶性金属酸化物とくに三酸化アンチモンと塩素化合物の併用処理によつてハードボードの発炎燃焼は阻止できる。70%塩化パラフィンと三酸化アンチモンの配合が適切であれば有効最小添加量は10%以下である。
3. 塩化パラフィンなどの非水溶性塩素化合物を用いることによつて, ハードボードの水に対する寸法安定性を改良することができる。
4. 三酸化アンチモンと塩素化合物の混合系の防炎性に関係する要素は塩素化合物中の塩素含有率だけではなく, 化合物の分解性や塩素の結合形式も重要な要素であることが推察できる。
5. 金属酸化物がハードボード中にある限り, 灼熱燃焼を阻止することはできない。この場合の防じん剤としては硼酸亜鉛が良い。

Summary

Flame retardant agents based upon metallic oxides and chlorinated bodies, alone or in combination, were described for hardboard.

Board Preparation.

Flame retardant hardboard, 15 cm in width, 15 cm in length and 0.5 cm in thickness was prepared by hot-pressing metallic oxide impregnated, wet pulp mat.

Insoluble metallic oxide was added to the pulp slurries, and then the paper-

makers's alum and ammonia water was added to precipitate the metallic oxide onto the pulp before wet mat formation.

By means of soaking or pressure applying, the chlorinated bodies were impregnated into the hardboard, as solution in a suitable organic solvent such as trichloroethylene, methyl ethyl ketone, methyl iso-buthyl ketone, ethyl alcohol and acetone which remove easily from the board by drying.

Testing Methods:

Burning test of flame retardant hardboard was carried on by means of the following method:

Specimens of flame retardant hardboards of 2 cm wide, 10 cm long and 0.5 cm thick were suspended vertically in the apparatus and their lower end were ignited with luminous bunsen flame (Fig. 1).

The temperature distribution of the luminous bunsen flame is shown in Fig. 2.

As an index of flame proofing efficiency, afterflame was measured by the time in seconds which the board flames after the source of flame has been extinguished, and after glow was also measured by the time in seconds which the board glows after all flamings have ceased.

For the test pieces of water- and moisture-resistance of board, six specimens of 3×3 cm were cut from each board. They were oven-dried at 105°C, and then weighted and the thickness were measured. The specimens were then soaked horizontally under 3 cm at 20±0.5°C, for 2, 6 and 24 hrs.

Other six specimens were exposed at a temperature of 40°±1°C and a relative humidity of 98 percent for 2, 6 and 24 hrs., and the change of the weight and the thickness were also measured. The rate of water absorption, moisture absorption and swelling in thickness were calculated by the following formulas.

rate of water (moisture) absorption =

$$\frac{(\text{final weight after absorption}) - (\text{initial weight})}{\text{initial weight}} \times 100(\%)$$

$$\text{rate of swelling} = \frac{(\text{final thickness}) - (\text{initial thickness})}{\text{initial thickness}} \times 100(\%)$$

Six specimens sized 5×20 cm were cut from each board. And the bending test was done according to JIS-A 5907.

The experimental results

1. When the metallic oxides were applied alone, antimony oxide only give a slight flame retardancy under high add-on in comparison with the effective, but water soluble flame retardants. Relative efficiencies of various insoluble materials are shown in Table 1 and Fig. 6.

When the water insoluble chlorinated bodies were applied alone chemicals other than the high add-on of 70 percent chlorinated paraffin had no flame retardant effect (Table 2 and Fig. 7).

2. The results of the burning test for combinations of metallic oxides and chlorinated bodies are shown in Table 2 and Figs. 8, 9 and 10. Combinations of antimony oxide and chlorinated bodies are very effective. Of the chlorinated bodies applied with antimony oxide 70 percent chlorinated paraffin, vinylidene chloride resin, vinyl chloride-vinylidene chloride resin, anilin hydrochloride and ethylene diamine dihydrochloride, were most effective. 40 percent chlorinated paraffin, benzene hexachloride and pentachlorophenol were shown to be less effective.

3. Flame proofing efficiency of the combination of antimony oxide and chlorinated bodies appears to be dependent upon not only the initial chlorine content, but also the volatility of the compounds at flame temperatures and the nature of the chlorine bond. This fact is also suggested by the following experimental results that 70 percent chlorinated paraffin which produces potentially and actually available hydrochloride is more effective than 40 percent chlorinated paraffin which produces low hydrogen chloride. However, aniline hydrochloride which has only 27 percent of initial chlorine content is very effective, while benzene hexachloride and pentachlorophenol imparted poor flame retardancy in spite of their high initial chlorine content of 73 and 66 percent.

4. Fig. 11 shows the anti-glow efficiency of zinc borate mixed with antimony oxide and chlorinated paraffin.

5. Results of moisture and water absorption test are shown in Fig. 12, 13, 14 and 15. Water resistance of treated hardboard is especially improved by means of impregnation of 70 percent chlorinated paraffin. The improved water resistance may result from insoluble and water repellent properties of paraffin.

Table 4 shows the results of the bending strength tests of the flame retardant hardboards using antimony oxide-chlorinated paraffin and zinc borate. As obvious from the table bending strengths are all higher than untreated one.

This improvement of strength may result from the same effects as the oil-temper treatment by impregnated paraffin and applying high temperature.

引 用 文 献

- 1) 例えば、後藤輝男、荒木幹夫、梶田茂、後藤良造、木材研究 No. 20, 1, 16, 22 (1958), 荒木幹夫、後藤輝男、木材研究 No. 32, 27 (1964), 小滝武夫、日特, 39-4893, STAMM, A. J., and E. E. HARIS, Chemical Processing of Wood, 196, Chemical Publishing Co. Inc., New York (1953).
- 2) BERGIN, E. G., For. Prod. J., 13, 549 (1963).
- 3) GOOCH, R. M. et al., For. Prod. J., 9, 325 (1959).

- 4) GOLDSTEIN, I. S. and W. A. DREHER, For Prod. J., **11**, 235 (1961).
- 5) STUMP, K., Holz als Roh- und Werkstoff, **14**, 458 (1956).
- 6) FRIEDRICH, K., Holz als Roh- und Werkstoff, **2**, 62 (1963).
- 7) Ann., Timber Tech, **66**, 189 (1958).
- 8) MURRAY, T. M. et al., Fire Retardant Paints, 35, American Chemical Society, Washington, D. C. (1953).
- 9) LITTLE, R. W., Flameproofing Textile Fabrics. 239 A. C. S. Monograph, Reinhold Publishing Corp. (1949).
- 10) RAMSBOTTOM, J. E. and A. W. SNOAD, 2nd Rept. of the Fabric Coordinating Research Committee, Dept. of Scientific and Industrial Research (Great Britain) (1930).
- 11) 浜田稔, 防火年鑑, 226(1963).
- 12) KRAMER, W. A., Ohio State University Report, (1927).
- 13) LEATHERMAN, M., Memorandum Report. T. D. M. R. No. 936, Army Service Forces, (1944).